

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 198 53 598 A 1

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 23 C 16/44  
C 23 C 16/30  
H 01 L 21/314  
H 05 B 33/22

21 Aktenzeichen: 198 53 598.8  
22 Anmeldetag: 20. 11. 1998  
43 Offenlegungstag: 10. 2. 2000

DE 198 53 598 A 1

30 Unionspriorität:  
98-32139 07. 08. 1998 KR  
71 Anmelder:  
Samsung Electronics Co. Ltd., Suwon, Kyungki, KR  
74 Vertreter:  
Patentanwälte Wilhelm & Dauster, 70174 Stuttgart

72 Erfinder:  
Kim, Yeong-kwan, Kyungki, KR; Lee, Sang-in,  
Suwon, KR; Park, Chang-soo, Suwon, KR; Lee,  
Sang-Min, Seoul/Soul, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Dünnschichtherstellungsverfahren mit atomarer Schichtdeposition

57 Die Erfindung bezieht sich auf ein Dünnschichtherstellungsverfahren unter Verwendung atomarer Schichtdeposition.  
Erfindungsgemäß wird auf einem Substrat durch Einleiten eines ersten Reaktanden in eine Reaktionskammer der erste Reaktand chemisch absorbiert, auf dem chemisch absorbierten ersten Reaktanden physikalisch absorbiertes erstes Reaktandenmaterial mittels Spülen oder Pumpen der Kammer entfernt, auf dem Substrat durch Einleiten des ersten Reaktanden in die Kammer selbiger dicht chemisch absorbiert, auf dem dicht chemisch absorbierten ersten Reaktanden physikalisch absorbiertes erstes Reaktandenmaterial mittels Spülen oder Pumpen der Kammer entfernt, ein zweiter Reaktand durch Einleiten desselben in die Kammer chemisch auf der Substratoberfläche absorbiert, darauf physikalisch absorbiertes zweites Reaktandenmaterial entfernt und eine feste Dünnschicht unter Verwendung eines chemischen Austauschs durch dichtes Absorbieren des erneut in die Kammer eingeleiteten zweiten Reaktanden gebildet.  
Verwendung z. B. zur Herstellung dünner Schichten in Halbleiterbauelementen, Flüssigkristall- und Elektrolumineszenzanzeigen.

DE 198 53 598 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Dünnschicht mittels atomarer Schichtdeposition (ALD).

Eine Dünnschicht wird beispielsweise als Dielektrikum in einem Halbleiterbauelement, als transparente Leiterschicht einer Flüssigkristallanzeige oder als Schutzschicht einer Dünnschicht-Elektrolumineszenzanzeige verwendet. Die dünne Schicht kann durch Aufdampfen, chemische Gasphasenabscheidung oder das ALD-Verfahren gebildet werden.

ALD ist ein oberflächengesteuerter Prozeß, der eine zweidimensionale Deposition Schicht-um-Schicht verwendet. Durch das ALD-Verfahren wird die Deposition in einem oberflächenkinetischen Bereich durchgeführt, so daß sich eine ausgezeichnete Stufenbedeckung ergibt. Außerdem wird ein Reaktand durch chemischen Austausch unter periodischer Zuführung des Reaktanden ohne Pyrolyse zersetzt, so daß der resultierende Film eine hohe Dichte und eine präzise Stöchiometrie aufweist. Zudem sind die durch den chemischen Austausch entstehenden Nebenprodukte gasförmig und können leicht entfernt werden, so daß eine zugehörige Reaktionskammer leicht gereinigt werden kann. Im ALD-Verfahren ist die Temperatur die einzige Prozeßvariable, so daß der Prozeß leicht gesteuert und aufrechterhalten werden kann. Jedoch können beim konventionellen ALD Defekte, wie z. B. Nadellöcher, in dem dünnen Film erzeugt werden, indem nicht ausreichend Reaktandmaterial auf der Oberfläche eines Substrats absorbiert wird. Dies kann die physikalischen Eigenschaften der Dünnschicht, wie z. B. die Filmdichte, verschlechtern. Zudem kann es beim herkömmlichen ALD zu einem nicht vollständigen Entfernen eines chemischen Liganden kommen, wodurch dann kein präzise stöchiometrischer dünner Film erhalten werden kann.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Dünnschichtherstellungsverfahrens zugrunde, mit dem es möglich ist, eine dünne Schicht mit präziser Stöchiometrie und hoher Filmdichte durch atomare Schichtdeposition zu erhalten.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Dünnschichtherstellungsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Indem der erste Reaktand und der zweite Reaktand genauer abgestimmt absorbiert und die Verunreinigungen vollständig mittel pumpen oder Spülen entfernt werden, läßt sich eine präzise stöchiometrische Dünnschicht mit hoher Filmdichte erzielen.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in den Zeichnungen dargestellt und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 bis 8 schematische Querschnittsansichten eines Substrats in verschiedenen Stufen eines Dünnschichtherstellungsverfahrens mit atomarer Schichtdeposition,

Fig. 9A und 9B zwei Querschnittsansichten entsprechend Fig. 8, jedoch für andere Ausführungsbeispiele, in denen die Dünnschicht auf andere Weise unter Verwendung atomarer Schichtdeposition hergestellt wird,

Fig. 10 eine schematische Blockdiagrammdarstellung einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Dünnschichtherstellungsverfahrens geeigneten Dünnschichtherstellungsvorrichtung,

Fig. 11 ein Flußdiagramm des erfindungsgemäßen Dünnschichtherstellungsverfahrens,

Fig. 12 ein Diagramm der Dicke eines durch das erfindungsgemäße Dünnschichtherstellungsverfahren gebildeten Aluminiumoxidfilms in Abhängigkeit von der Anzahl durchgeführter Herstellungszyklen,

Fig. 13 ein Diagramm der Dicke eines durch das erfindungsgemäße Dünnschichtherstellungsverfahren gebildeten Aluminiumoxidfilms in Abhängigkeit vom Substratort und

Fig. 14 und 15 Diagramme des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge für einen erfindungsgemäß bzw. einen herkömmlich gebildeten Aluminiumoxidfilm.

Die Fig. 1 bis 8 veranschaulichen Prozeßschritte einer erfindungsgemäßen Herstellung einer dünnen Schicht unter Verwendung atomarer Schichtdeposition. Dabei werden, wenn eine abzuscheidende dünne Schicht aus einer zweikomponentigen Verbindung besteht, welche die Komponenten A und B enthält, ein erster Reaktand mit  $AR_n(g)$  und ein zweiter Reaktand mit  $BP_n(g)$  bezeichnet.  $Rn$  ist hierbei ein chemischer Ligand, der aus einer Anzahl  $n$  von R-Radikalen gebildet wird. Analog ist  $Pn$  ein chemischer Ligand, der aus einer Anzahl  $n$  von P-Radikalen gebildet wird. Mit  $g$  wird ein gasförmiger Zustand bezeichnet.

Bezugnehmend auf Fig. 1 wird der erste Reaktand chemisch und physikalisch in der Oberfläche eines Substrats 1, z. B. eines (100)-Siliciumsubstrates, absorbiert, indem der erste Reaktand  $AR_n(g)$  in eine nicht gezeigte Reaktionskammer eingeleitet wird, in die das Substrat 1 eingebracht wurde. Der erste Reaktand wird chemisch in die Oberfläche des Substrates absorbiert. Der in den chemisch absorbierten ersten Reaktand absorbierte erste Reaktand wird physikalisch absorbiert. Da der erste Reaktand  $AR_n(g)$  insgesamt zur gleichen Zeit eingeleitet wurde, kann ein Platz, der eine chemische Absorption bewirken kann, mit dem physikalisch absorbierten  $AR_n(g)$  bedeckt sein. Dementsprechend kann sich auf dem Substrat ein Leerraum 3 bilden.

Bezugnehmend auf Fig. 2 wird der physikalisch absorbierte erste Reaktand durch Spülen oder Pumpen vollständig aus der Kammer entfernt, in welcher der chemisch und der physikalisch absorbierte erste Reaktand gebildet wurden. Dadurch verbleibt der chemisch absorbierte erste Reaktand auf der Oberfläche des Substrates 1. Der chemisch absorbierte erste Reaktand ist  $AR_n(s)$ , d. h. er befindet sich im Festkörperzustand, wobei viele Bereiche der Oberfläche des Substrates 1 freiliegen. Mit  $s$  ist ein Festkörperzustand bezeichnet.

Bezugnehmend auf Fig. 3 wird der erste Reaktand dicht in die Oberfläche des Substrates 1 chemisch und physikalisch absorbiert, indem erneut der erste Reaktand  $AR_n(g)$  in die Kammer eingeleitet wurde, die das Substrat 1 enthält, auf welchem das feste  $AR_n(s)$  gebildet wurde. Dadurch wird der erste Reaktand in den freien Stellen 3 von Fig. 1 chemisch und physikalisch absorbiert. Wie in Fig. 1 wird der erste Reaktand in die Oberfläche des Substrates 1 chemisch absorbiert, während auf dem chemisch absorbierten ersten Reaktand der physikalisch absorbierte erste Reaktand gebildet wird.

Bezugnehmend auf Fig. 4 wird der physikalisch absorbierte erste Reaktand durch Pumpen oder Spülen der Kammer vollständig entfernt, die das Substrat 1 enthält, auf welchem der chemisch absorbierte erste Reaktand gebildet ist. Der Prozeß des Einleitens des ersten Reaktanden und des Entferns des physikalisch absorbierten ersten Reaktanden wird zweimal durchgeführt, so daß nur der dicht chemisch absorbierte erste Reaktand, d. h. das feste  $AR_n(s)$ , auf der Oberfläche des Substrates 1 verbleibt und Verunreinigungen, wie ein chemischer Ligand, vollständig entfernt werden, wobei  $s$  einen Festkörperzustand bezeichnet. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel können die in den Fig. 1 bis 4 gezeigten Prozesse auch mehr als zweimal wiederholt werden.

Bezugnehmend auf Fig. 5 wird dann ein zweiter Reaktand  $BP_n(g)$  in die Kammer eingeleitet, die das Substrat 1 enthält, auf dem der dicht chemisch absorbierte erste Reak-

tand gebildet ist, wobei der zweite Reaktand auf der Oberfläche des Substrats chemisch absorbiert wird und in den chemisch absorbierten zweiten Reaktand physikalisch absorbiert wird. Dadurch bildet sich eine Monoschicht aus den chemisch absorbierten ersten und zweiten Reaktanden, die auf dem Niveau einer aus A- und B-Atomen durch chemischen Austausch gebildeten atomaren Schicht nicht dicht ist. In diesem Stadium werden Rn und Pn, die chemische Liganden sind, in einem Zustand mit hohem Dampfdruck entfernt. Da der zweite Reaktand in Fig. 5 wie der erste Reaktand von Fig. 1 nicht dicht in die Oberfläche des Substrates chemisch absorbiert wird, wird der zweite Reaktand nicht im adäquater Weise chemisch mit dem ersten Reaktanden ausgetauscht. Wegen dieses nicht adäquaten chemischen Austauschs des zweiten mit dem ersten Reaktanden werden Verunreinigungen in der Monoschicht gebildet, oder es wird kein stöchiometrisches Zusammensetzungsverhältnis erreicht.

Bezugnehmend auf Fig. 6 wird der physikalisch absorbierte zweite Reaktand durch Pumpen oder Spülen der Kammer entfernt, in welcher die nicht dichte Monoschicht und der physikalisch absorbierte zweite Reaktand gebildet wurden. Dadurch entsteht eine chemisch absorbierte, feste Monoschicht auf der Oberfläche des Substrates. Da die feste Monoschicht von Fig. 6 aus ARnPn(s) besteht, verbleiben Verunreinigungen von RnPn(s), das stöchiometrische Zusammensetzungsverhältnis wird nicht erreicht, und die Filmdichte ist mäßig, wobei s wiederum einen Feststoffzustand bezeichnet.

Bezugnehmend auf Fig. 7 wird zwecks Verbesserung des stöchiometrischen Zusammensetzungsverhältnisses und der Filmdichte der zweite Reaktand chemisch und physikalisch in die Oberfläche des Substrates absorbiert, indem erneut der zweite Reaktand Bpn(g) in die Kammer eingeleitet wird, die das Substrat enthält, auf der die nicht dichte, feste Monoschicht gebildet worden ist. Der in die Oberfläche des Substrates absorbierte zweite Reaktand wird chemisch absorbiert. Der in den chemisch absorbierten zweiten Reaktanden absorbierte zweite Reaktand wird physikalisch absorbiert. Dadurch bilden die chemisch absorbierten ersten und zweiten Reaktanden eine dichte Monoschicht mit einer Dichte auf dem Niveau der aus den A- und B-Atomen durch das chemische Austauschverfahren erzeugen atomaren Schicht. In diesem Stadium werden die chemischen Liganden Rn und Pn in einem gasförmigen Zustand mit hohem Dampfdruck entfernt.

Da in Fig. 7 der zweite Reaktand chemisch in die Oberfläche des Substrates, die in Fig. 5 nicht dicht chemisch absorbiert wurde, chemisch absorbiert wird, wird der zweite Reaktand ausreichend mit dem dichten ersten Reaktanden chemisch ausgetauscht, so daß die Verunreinigungen in der Monoschicht verringert werden und das stöchiometrische Zusammensetzungsverhältnis erreicht wird.

Bezugnehmend auf Fig. 8 wird der physikalisch absorbierte zweite Reaktand vollständig mittels Spülen oder Pumpen der Kammer entfernt, in welcher die dichte Monoschicht und der physikalisch absorbierte zweite Reaktand gebildet wurden. Dadurch verbleibt auf der Oberfläche des Substrates nur noch die dichte Feststoff-Monoschicht, die dicht und chemisch absorbiert ist, d. h. AB(s), wobei s wiederum einen Feststoffzustand bezeichnet. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel können die Prozesse gemäß den Fig. 5 bis 8 auch mehr als zweimal wiederholt werden.

In Fig. 8 werden die Komponenten A und B an der Oberfläche des Substrates gebildet, so daß eine Verbindung AB(s) entsteht. Wenn jedoch die erfindungsgemäße atomare Schichtdeposition angewendet wird, kann die Komponente A auf der Oberfläche des Substrates und die Komponente B

auf der Komponente A gebildet werden, wodurch die in Fig. 9A gezeigte Verbindung AB(s) entsteht, oder es können beide Komponenten A und B auf der Oberfläche des Substrates gebildet sowie die Komponente B auf der Komponente A und die Komponente A auf der Komponente B gebildet werden, um dadurch insgesamt die Verbindung AB(s) zu erzeugen.

Nachfolgend werden die Prozesse zur Erzeugung einer Dünnschicht unter Verwendung des erfindungsgemäßen Dünnschichtherstellungsverfahrens näher erläutert.

Fig. 10 zeigt ein schematisches Blockdiagramm einer Dünnschichtherstellungsvorrichtung, die für das erfindungsgemäße Dünnschichtherstellungsverfahren verwendet werden kann. Fig. 11 veranschaulicht das erfindungsgemäße Dünnschichtherstellungsverfahren in einem Flußdiagramm.

Nach Laden eines Substrates 3, z. B. eines (100)-Siliciumsubstrates, in eine Kammer 30 wird das Substrat unter Verwendung eines Heizers 5 auf eine Temperatur von ungefähr 150°C bis 375°C, vorzugsweise 300°C, gebracht (Schritt 100). Hierbei wird die Temperatur des Heizers 5 auf etwa 450°C gehalten, wenn die Temperatur des Substrates auf etwa 300°C gehalten werden soll.

Ein erster Reaktand 11, wie  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , d. h. TMA, wird aus einer ersten Waschflasche 12 in die Kammer 30 für 0,1s bis 10s, vorzugsweise 0,5s, in die Kammer eingeleitet, während die Kammer 30 auf 150°C bis 375°C gehalten wird (Schritt 105). Der erste Reaktand 11 wird folglich unter Verwendung eines Sprudelverfahrens eingeleitet. Der erste Reaktand 11 wird über eine erste Gasleitung 13 und einen Duschkopf 15 unter selektivem Betätigen einer Ventilanordnung 9 zugeführt, nachdem der erste Reaktand 11 von einem flüssigen Zustand mittels Einleiten von 100scm eines Ar-Trärgases aus einer Gasquelle 19 in die erste Waschflasche 12, die bei einer Temperatur von 20°C bis 22°C gehalten wird, in ein Gas überführt wurde. Über eine zweite Gasleitung 18 und den Duschkopf 15 werden 400scm Stickstoffgas aus der Gasquelle 19 zugeführt, um die Fließgeschwindigkeit des ersten Reaktanden 11 zu verbessern und den ersten Reaktanden 11 während der Einleitung desselben zu verdünnen. Im Ergebnis werden damit 500scm Gas während des Einleitens des ersten Reaktanden 11 in die Kammer 30 eingebracht. In diesem Stadium wird der Druck in der Kammer bei 1 Torr bis 2 Torr gehalten. Dadurch wird der erste Reaktand 11 auf einem atomaren Niveau in die Oberfläche des Substrates 3 chemisch absorbiert. Auf dem chemisch absorbierten ersten Reaktand 11 bildet sich der physikalisch absorbierte erste Reaktand 11.

Der physikalisch absorbierte erste Reaktand wird dann durch selektives Betätigen der Ventilanordnung 9 aus der Kammer 30 entfernt, während die Temperatur bei 150°C bis 375°C und der Druck bei 1 Torr bis 2 Torr gehalten werden und die 400scm Stickstoffgas aus der Gasquelle 19 für 0,1s bis 10s, vorzugsweise 1s, zur Spülung eingeströmt werden, wozu die erste Gasleitung 13 oder die zweite Gasleitung 18 verwendet wird (Schritt 110). Im vorliegenden Beispiel wird der physikalisch absorbierte erste Reaktand durch Spülen entfernt. Der physikalisch absorbierte erste Reaktand kann jedoch auch durch Pumpen der Kammer in einen Vakuumzustand ohne Spülen entfernt werden.

Anschließend wird der erste Reaktand 11 erneut in die Kammer 30, aus welcher der physikalisch absorbierte erste Reaktand entfernt wurde, wie im Schritt 105 eingeleitet (Schritt 115). Hierbei ist die Zeitdauer für das Einleiten des ersten Reaktanden im Schritt 115 gleich groß oder kürzer als diejenige für das Einleiten des ersten Reaktanden im Schritt 105. Der physikalisch absorbierte erste Reaktand wird dann aus der Kammer 30 wie im Schritt 110 entfernt (Schritt 120). Hierbei ist die für das Entfernen des physikalisch absorbierten

ten ersten Reaktanden im Schritt 120 verwendete Zeitdauer gleich groß oder kürzer als diejenige zum Entfernen des ersten Reaktanden im Schritt 110. Wenn das Einleiten des ersten Reaktanden und der Spülprozeß wiederholt durchgeführt werden, bildet sich auf dem Substrat der dicht chemisch absorbierte erste Reaktand. Im vorliegenden Beispiel werden die Prozesse des Einleitens des ersten Reaktanden und des Entferns des physikalisch absorbierten ersten Reaktanden jeweils zweimal durchgeführt. Die Prozesse können jedoch auch öfter ausgeführt werden.

Danach wird in die Kammer, die das Substrat enthält, auf dem der dicht chemisch absorbierte erste Reaktand gebildet wurde, ein zweiter Reaktand 17, wie deionisiertes Wasser, aus einer zweiten Waschflasche 14 über eine dritte Gasleitung 16 und den Duschkopf 15 für eine Zeitdauer von Millisekunden bis 10s, vorzugsweise 0,5s, durch selektives Betätigen einer Ventilanordnung 10 eingeleitet, während eine Temperatur von 150°C bis 350°C und ein Druck von 1 Torr bis 2 Torr aufrechterhalten werden (Schritt 125).

Wie der erste Reaktand wird somit auch der zweite Reaktand 17 unter Verwendung des Sprudelverfahrens eingeleitet. Dabei wird der zweite Reaktand über die dritte Gasleitung 16 und den Duschkopf 15 zugeführt, nachdem er aus einem flüssigen Zustand durch Einleiten von 100sccm eines Ar-Trärgases aus der Gasquelle 19 in die zweite Waschflasche 14, die bei einer Temperatur von 20°C bis 22°C gehalten wird, in einen Gaszustand gebracht wurde. Über die zweite Gasleitung 18 und den Duschkopf 15 werden wiederum 400sccm Stickstoffgas eingeleitet, um die Fließgeschwindigkeit des zweiten Reaktanden 17 während des Einleitens desselben zu verbessern und ihn zu verdünnen. Als Ergebnis beträgt die in die Kammer 30 während des Einleitens des zweiten Reaktanden 17 eingebrachte Gasmenge 500sccm. Der Druck in der Kammer 30 wird in diesem Stadium bei 1 Torr bis 2 Torr gehalten. Dadurch wird der zweite Reaktand chemisch in das Substrat 3 absorbiert, auf welcher der dicht chemisch absorbierte erste Reaktand gebildet wurde. Des weiteren wird der zweite Reaktand physikalisch in die chemisch absorbierten ersten und zweiten Reaktanden absorbiert. Aus dem dicht chemisch absorbierten ersten Reaktanden und dem chemisch absorbierten zweiten Reaktanden, der nicht dicht ist, bildet sich durch das chemische Austauschverfahren ein nicht dichter Aluminiumoxidfilm auf dem Niveau einer atomaren Schicht.

Der physikalisch absorbierte zweite Reaktand wird dann durch selektives Betätigen einer Ventilanordnung 10 aus der Kammer 30 entfernt, in welcher der auf dem Niveau einer atomaren Schicht nicht dichte Aluminiumoxidfilm gebildet wurde, wozu zwecks Spülung 400sccm Stickstoffgas aus der Gasquelle 19 für 0,1s bis 10s, vorzugsweise 1s, unter Verwendung der zweiten Gasleitung 18 oder der dritten Gasleitung 16 eingeleitet werden, während eine Temperatur von 150°C bis 475°C und ein Druck von 1 Torr bis 2 Torr aufrechterhalten werden (Schritt 130). Im vorliegenden Beispiel wird der physikalisch absorbierte zweite Reaktand durch Spülen entfernt. Er kann jedoch alternativ auch durch Pumpen der Kammer auf einen Vakuumzustand ohne Spülen entfernt werden.

Der zweite Reaktand 11 wird dann wie im Schritt 125 erneut in die Kammer 30 eingeleitet, aus welcher der physikalisch absorbierte zweite Reaktand entfernt wurde (Schritt 135). Hierbei ist die zum Einleiten des zweiten Reaktanden im Schritt 135 benutzte Zeitdauer gleich groß oder kürzer als diejenige zum Einleiten des zweiten Reaktanden im Schritt 125. Anschließend wird der physikalisch absorbierte zweite Reaktand wie im Schritt 130 aus der Kammer 30 entfernt (Schritt 140). Wenn die Prozesse des Einleitens des zweiten Reaktanden und Entferns des physikalisch absor-

bierten zweiten Reaktanden wiederholt ausgeführt werden, bildet sich der dicht chemisch absorbierte zweite Reaktand auf dem Substrat. Als Ergebnis bilden der dicht chemisch absorbierte erste Reaktand und der dicht chemisch absorbierte zweite Reaktand durch chemischen Austausch einen Aluminiumoxidfilm auf dem Niveau einer atomaren Schicht. Im vorliegenden Beispiel werden die Prozesse des Einleitens des zweiten Reaktanden und des Entferns des physikalisch absorbierten zweiten Reaktanden je zweimal ausgeführt. Sie können jedoch bei Bedarf auch öfter ausgeführt werden.

Im Anschluß daran wird festgestellt, ob durch periodisches und wiederholtes Durchführen der Schritte 105 bis 140 ein dünner Film mit einer Dicke von ungefähr 1nm bis 100nm gebildet wurde (Schritt 145). Wenn der dünne Film die gewünschte Dicke aufweist, werden die Dünnschichtherstellungsprozesse durch Zurückführen der Temperatur und des Drucks der Kammer auf ihre Normalwerte und Beenden der Wiederholung des obigen Zyklus abgeschlossen (Schritt 150).

Im Beispiel von Fig. 11 bilden die ersten und zweiten Reaktanden den Aluminiumoxidfilm  $Al_2O_3$  unter Verwendung von  $Al(CH_3)_3$ , d. h. TMA, und deionisiertem Wasser. Wenn die ersten und zweiten Reaktanden  $TiCl_4$  bzw.  $NH_3$  sind, kann ein TiN-Film erzeugt werden. Wenn die ersten und zweiten Reaktanden  $MoCl_5$  bzw.  $H_2$  sind, kann ein Mo-Film erzeugt werden. Statt des Aluminiumoxidfilms, des TiN-Films und des Mo-Films kann durch das erfindungsgemäße Dünnschichtherstellungsverfahren auch eine feste Dünnschicht aus einer einzelnen Atomsorte, einem einatomaren Oxid, einem zusammengesetzten Oxid, einem einatomaren Nitrid oder einem zusammengesetzten Nitrid gebildet werden. Als Atomsorten für eine einatomare, feste Dünnschicht können Al, Cu, Ti, Ta, Pt, Ru, Rh, Ir, W und Ag verwendet werden. Als das einatomare Oxid können  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CeO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $RuO_2$  und  $IrO_2$  verwendet werden. Für den zusammengesetzten Oxidfilm können  $SrTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $SrRuO_3$ ,  $CaRuO_3$ ,  $(Ba,Sr)TiO_3$ ,  $Pb(Zr,Ti)O_3$ ,  $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ,  $(Sr,Ca)RuO_3$ ,  $In_2O_3$  dotiert mit Sn,  $In_2O_3$  dotiert mit Fe und  $In_2O_3$  dotiert mit Zr verwendet werden. Als das einatomare Nitrid können  $SiN$ ,  $NbN$ ,  $ZrN$ ,  $TaN$ ,  $Y_3N_5$ ,  $AlN$ ,  $GaN$ ,  $WN$  und  $BN$  verwendet werden. Als das zusammengesetzte Nitrid können  $WBN$ ,  $WSiN$ ,  $TiSiN$ ,  $TaSiN$ ,  $AlSiN$  und  $AlTiN$  verwendet werden.

Wie oben angegeben, wird beim erfindungsgemäßen Dünnschichtherstellungsverfahren nach wiederholtem Einleiten des ersten Reaktanden und Entferns des physikalisch absorbierten ersten Reaktanden bei gleichmäßiger Aufrechterhaltung von Temperatur und Druck der zweite Reaktand wiederholt eingeleitet und der physikalisch absorbierte zweite Reaktand wiederholt entfernt. Dadurch ist es möglich, eine präzise stöchiometrische Dünnschicht mit hoher Filmdichte zu halten, da der erste Reaktand durch chemischen Austausch mit dem dicht abgeschiedenen zweiten Reaktanden reagiert, während der erste Reaktand dicht auf dem Substrat abgeschieden wird.

Fig. 12 veranschaulicht grafisch die Dicke der Aluminiumoxidschicht pro Zyklus, hergestellt durch das erfindungsgemäße Dünnschichtherstellungsverfahren. Auf der x-Achse ist die Anzahl von Zyklen abgetragen. Ein Zyklus umfaßt hierbei die Schritte des Einleitens des ersten Reaktanden, des Entferns des physikalisch absorbierten ersten Reaktanden, des Einleitens des ersten Reaktanden, des Entferns des physikalisch absorbierten ersten Reaktanden, des Einleitens des zweiten Reaktanden, des Entferns des physikalisch absorbierten zweiten Reaktanden, des Einleitens des zweiten Reaktanden und des Entferns des physikalisch absorbierten zweiten Reaktanden.

kalisch absorbierten zweiten Reaktanden. Auf der y-Achse ist die Dicke des Aluminiumoxidfilms abgetragen. Wie aus Fig. 12 erkennbar, wächst nach dem erfindungsgemäßen Dünnschichtherstellungsverfahren das Aluminium mit einer Dicke von 0,11 nm pro Zyklus auf, was in etwa einem theoretischen Wert entspricht.

Fig. 13 veranschaulicht grafisch die Gleichmäßigkeit des auf dem Substrat durch das erfindungsgemäße Dünnschichtherstellungsverfahren gebildeten Aluminiumoxidfilms. Auf der x-Achse ist die Position abgetragen, an welcher jeweils die Filmdicke eines Substrates mit einer Abmessung von 8 Inch gemessen wurde. Die Meßpositionen lagen im Mittelpunkt, an vier um jeweils 90° voneinander auf einer Kreislinie um den Wafermittelpunkt mit einem Radius von 3,5 Inch beabstandeten Punkten und an vier um jeweils 90° voneinander auf einer Kreislinie um den Wafermittelpunkt mit einem Radius von 1,75 Inch beabstandeten Punkten. Auf der y-Achse ist die Dicke des Aluminiumoxidfilms abgetragen. Wie aus Fig. 13 erkennbar, ergibt sich über das 8-Inch-Substrat hinweg eine ausgezeichnete Gleichmäßigkeit.

Die Fig. 14 und 15 veranschaulichen grafisch den Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge für einen erfindungsgemäß bzw. einen herkömmlich gebildeten Aluminiumoxidfilm. Auf der x-Achse ist jeweils der Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm abgetragen. Auf der y-Achse ist der Brechungsindex abgetragen.

Wie daraus erkennbar, liegt der Brechungsindex des erfindungsgemäß hergestellten Aluminiumoxidfilms im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm zwischen 1,67 und 1,73. Insbesondere beträgt, wie in den Fig. 14 und 15 dargestellt, bei einer Wellenlänge von 500 nm der Brechungsindex der erfindungsgemäß hergestellten Aluminiumoxidschicht 1,698 und ist damit größer als der Brechungsindex von 1,649 der herkömmlich gefertigten Aluminiumoxidschicht. Außerdem sei festgestellt, daß sich eine hohe Filmdichte ergibt. Zudem ist der Brechungsindex der erfindungsgemäß hergestellten Aluminiumoxidschicht vergleichbar mit demjenigen, der nach einem Tempern der herkömmlich gebildeten Aluminiumoxidschicht bei 850°C für 30 min gemessen wird. Der erfindungsgemäß hergestellte Aluminiumoxidfilm braucht daher nicht getempert zu werden.

Wie oben angegeben, ermöglicht es das erfindungsgemäße Dünnschichtherstellungsverfahren, einen dünnen Film mit ausgezeichneter Stufenbedeckung und Gleichmäßigkeit zu erhalten, indem die atomare Schichtdeposition verwendet wird. Außerdem ist es durch das erfindungsgemäße Dünnschichtherstellungsverfahren möglich, den Reaktanden dicht und chemisch in das Substrat zu absorbieren, indem der Prozeß des vollständigen Entfernens der Verunreinigungen mittels Durchführen des Spülens und/oder Pumpens nach Einleiten der Reaktanden unter gleichmäßiger Aufrechterhaltung von Temperatur und Druck wiederholt ausgeführt wird. Dadurch ist es möglich, eine präzise stöchiometrische Dünnschicht mit hoher Dichte zu erhalten.

#### Patentansprüche

##### 1. Dünnschichtherstellungsverfahren mit der Schrittfolge:

- (a) chemisches Absorbieren eines ersten Reaktanden auf einem Substrat durch Einleiten des ersten Reaktanden in eine mit dem Substrat beladene Reaktionskammer,
- (b) Entfernen von auf dem chemisch absorbierten ersten Reaktanden physikalisch absorbiertem erstem Reaktandenmaterial mittels Spülen oder Pumpen der Kammer,
- (c) dichtes chemisches Absorbieren des ersten

Reaktanden auf dem Substrat durch Einleiten des ersten Reaktanden in die Kammer,

(d) Entfernen von auf dem dicht chemisch absorbierten ersten Reaktanden physikalisch absorbiertem erstem Reaktandenmaterial mittels Spülen oder Pumpen der Kammer,

(e) chemisches Absorbieren eines zweiten Reaktanden in die Oberfläche des Substrates durch Einleiten des zweiten Reaktanden in die Kammer,

(f) Entfernen von auf den dicht chemisch absorbierten ersten und zweiten Reaktanden physikalisch absorbiertem zweitem Reaktandenmaterial mittels Spülen oder Pumpen der Kammer und

(g) Erzeugen einer festen Dünnschicht unter Verwendung eines chemischen Austauschs durch dichtes Absorbieren des zweiten Reaktanden auf dem Substrat mittels erneutem Einleiten des zweiten Reaktanden in die Kammer.

##### 2. Dünnschichtherstellungsverfahren nach Anspruch 1, weiter gekennzeichnet durch folgenden Schritt:

(h) Entfernen des physikalisch absorbierten zweiten Reaktandenmaterials und von Resten, die während des chemischen Austauschs im Schritt g erzeugt wurden, mittels Spülen oder Pumpen der Kammer.

##### 3. Dünnschichtherstellungsverfahren nach Anspruch 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Prozeßschritte e, f, g und h des Einleitens des zweiten Reaktanden und des Entfernens des physikalisch absorbierten zweiten Reaktandenmaterials und der Reste zweimal oder öfter nacheinander wiederholt werden.

##### 4. Dünnschichtherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Prozeßschritte a, b, c und d des Einleitens des ersten Reaktanden und des Entfernens des physikalisch absorbierten ersten Reaktandenmaterials zweimal oder öfter nacheinander wiederholt werden.

##### 5. Dünnschichtherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Zeitdauer des Einleitens des ersten Reaktanden im Schritt c gleich groß oder kürzer ist als die Zeitdauer des Einleitens des ersten Reaktanden im Schritt a.

##### 6. Dünnschichtherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Zeitdauer des Einleitens des zweiten Reaktanden im Schritt g gleich groß oder kürzer ist als die Zeitdauer des Einleitens des zweiten Reaktanden im Schritt e.

##### 7. Dünnschichtherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein (100)-Siliciumsubstrat ist.

##### 8. Dünnschichtherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktand und der zweite Reaktand aus einer Atomsorte und einem chemischen Liganden zum Aufbau einer festen Dünnschicht bestehen.

##### 9. Dünnschichtherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die feste Dünnschicht eine einatomare Dünnschicht, eine einatomare Oxidschicht, eine zusammengesetzte Oxidschicht, eine einatomare Nitridschicht oder eine zusammengesetzte Nitridschicht ist.

##### 10. Verfahren nach Anspruch 9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Dünnschicht eine einatomare Dünnschicht ist, deren Atomsorte in der Gruppe von Mo, Al, Cu, Ti, Ta, Pt, Ru, Rh, Ir, W und Ag enthalten ist.

##### 11. Dünnschichtherstellungsverfahren nach Anspruch

9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Dünnschicht eine einatomare Oxidschicht ist, deren Material in der Gruppe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2$  und  $\text{IrO}_2$  enthalten ist.

12. Dünnschichtherstellungsverfahren nach Anspruch 5

11, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Brechungsindex einer aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehenden Dünnschicht in einem Wellenlängenbereich von 400nm bis 800nm zwischen 1,67 und 1,73 liegt.

13. Dünnschichtherstellungsverfahren nach Anspruch 10

9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das zusammengesetzte Oxidmaterial in der Gruppe von  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{La}) (\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$ , mit Sn dotiertem  $\text{In}_2\text{O}_3$ , mit Fe dotiertem  $\text{In}_2\text{O}_3$  und mit Zr dotiertem  $\text{InO}_3$  enthalten ist.

14. Dünnschichtherstellungsverfahren nach Anspruch

9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das einatomare Nitrid in der Gruppe von  $\text{SiN}$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{TaN}$ ,  $\text{Y}_3\text{N}_5$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{WN}$  und  $\text{BN}$  enthalten ist.

15. Verfahren nach Anspruch 9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das zusammengesetzte Nitrid in der Gruppe von  $\text{WBN}$ ,  $\text{WSiN}$ ,  $\text{TiSiN}$ ,  $\text{TaSiN}$ ,  $\text{AlSiN}$  und  $\text{AlTiN}$  enthalten ist.

---

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

FIG. 1

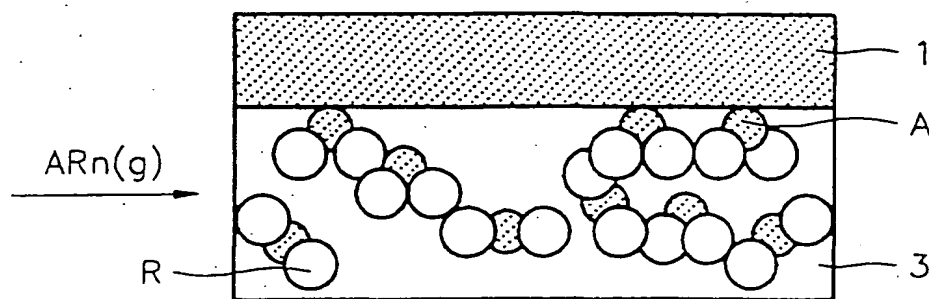


FIG. 2

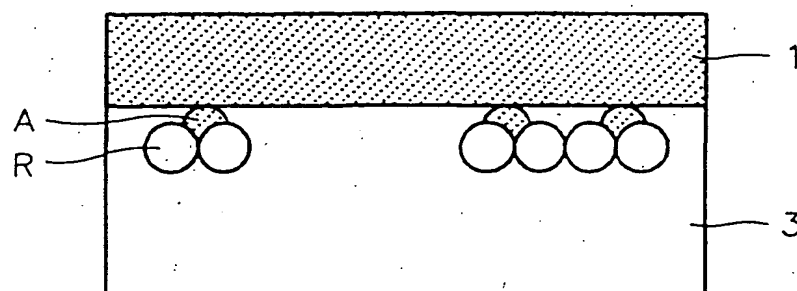


FIG. 3

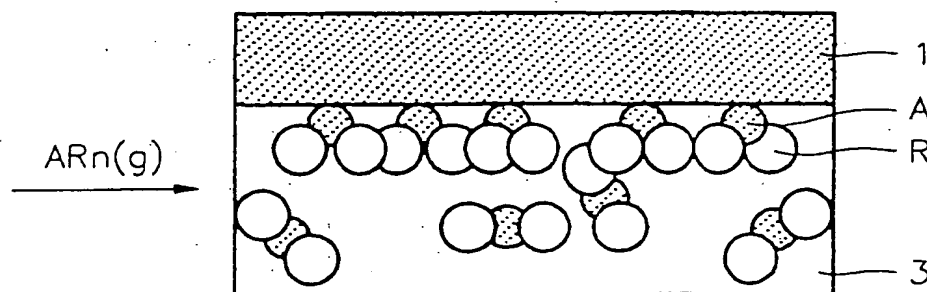


FIG. 4

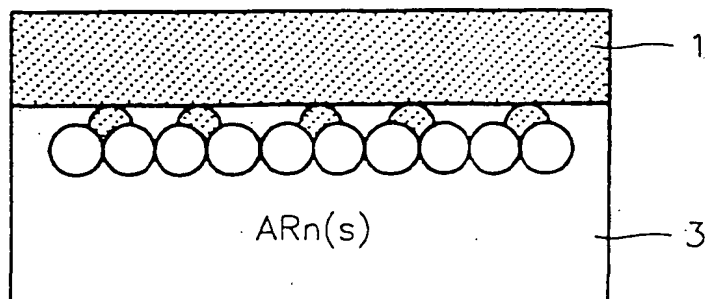




FIG. 5

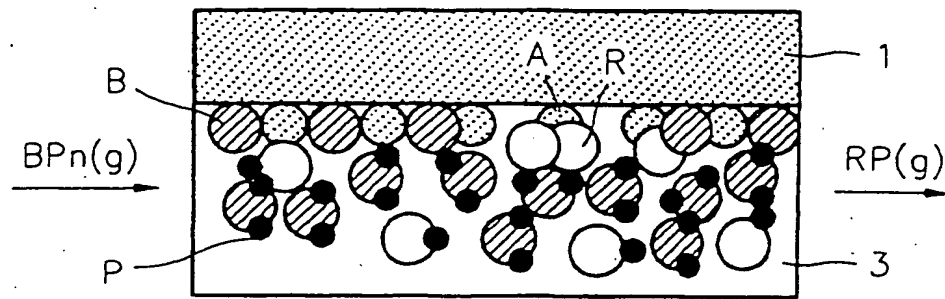


FIG. 6

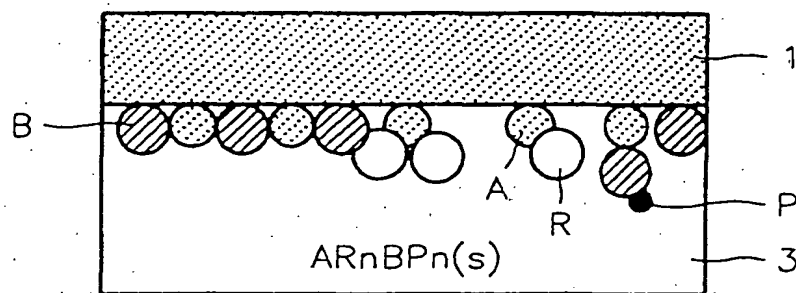


FIG. 7

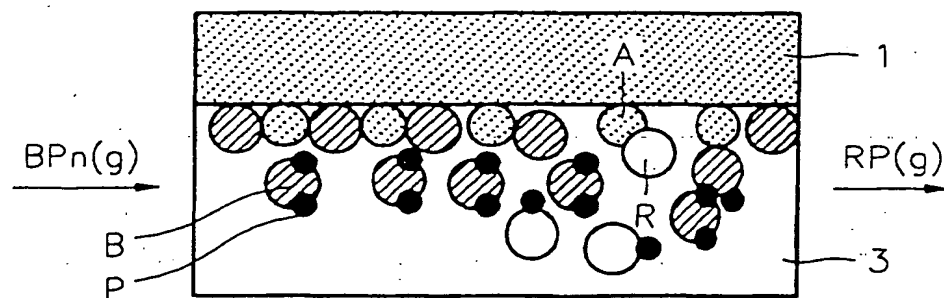


FIG. 8

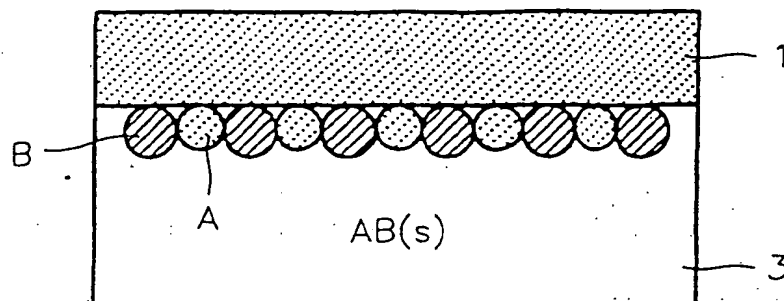


FIG. 9A

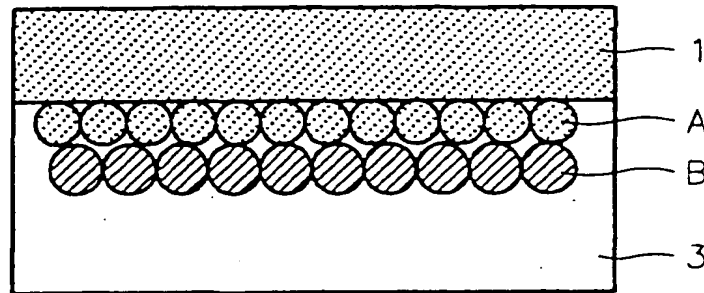


FIG. 9B

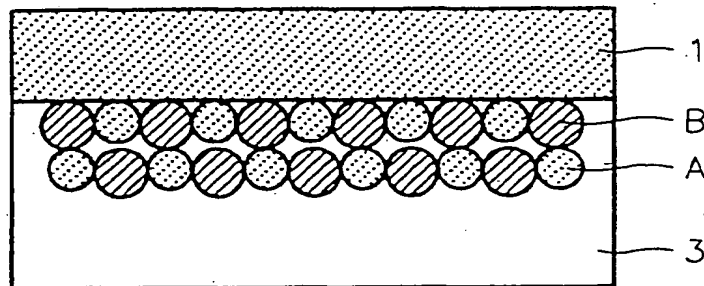


FIG. 10

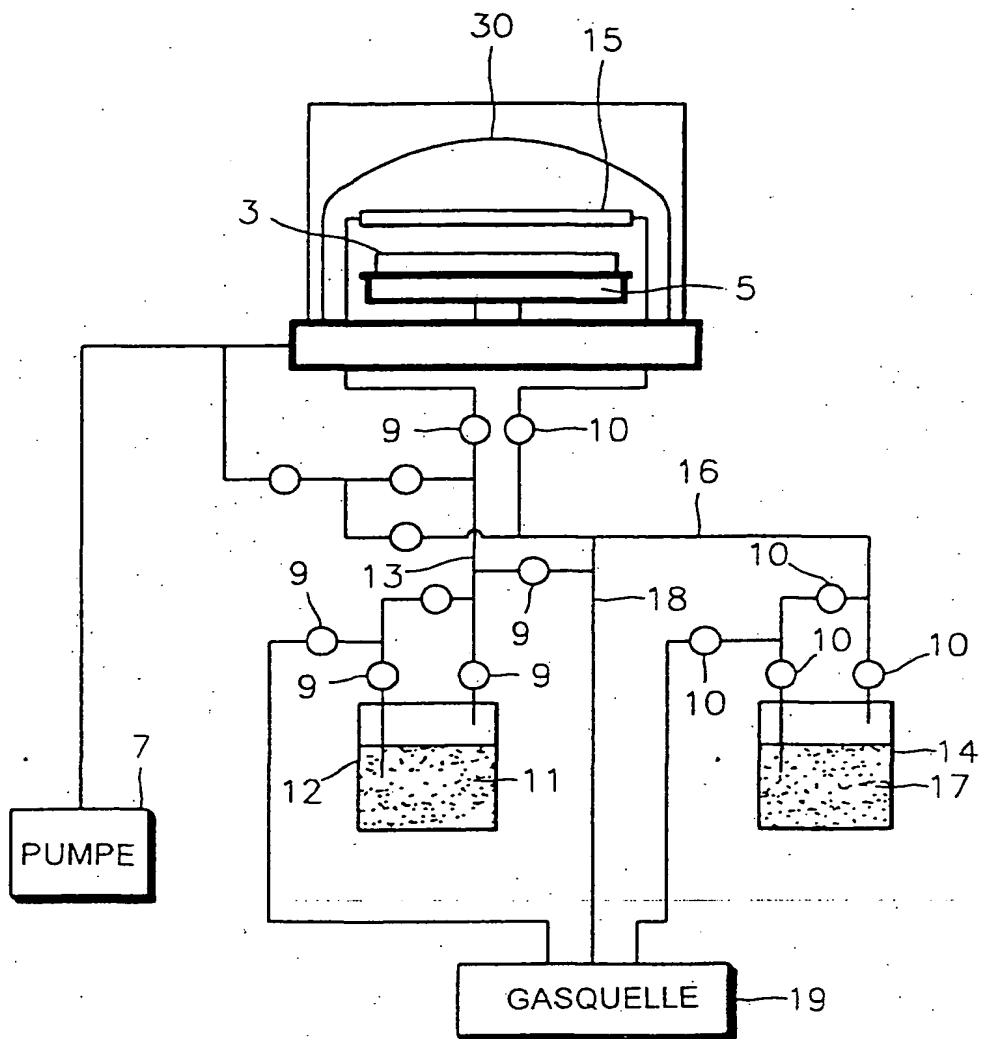


FIG. 11

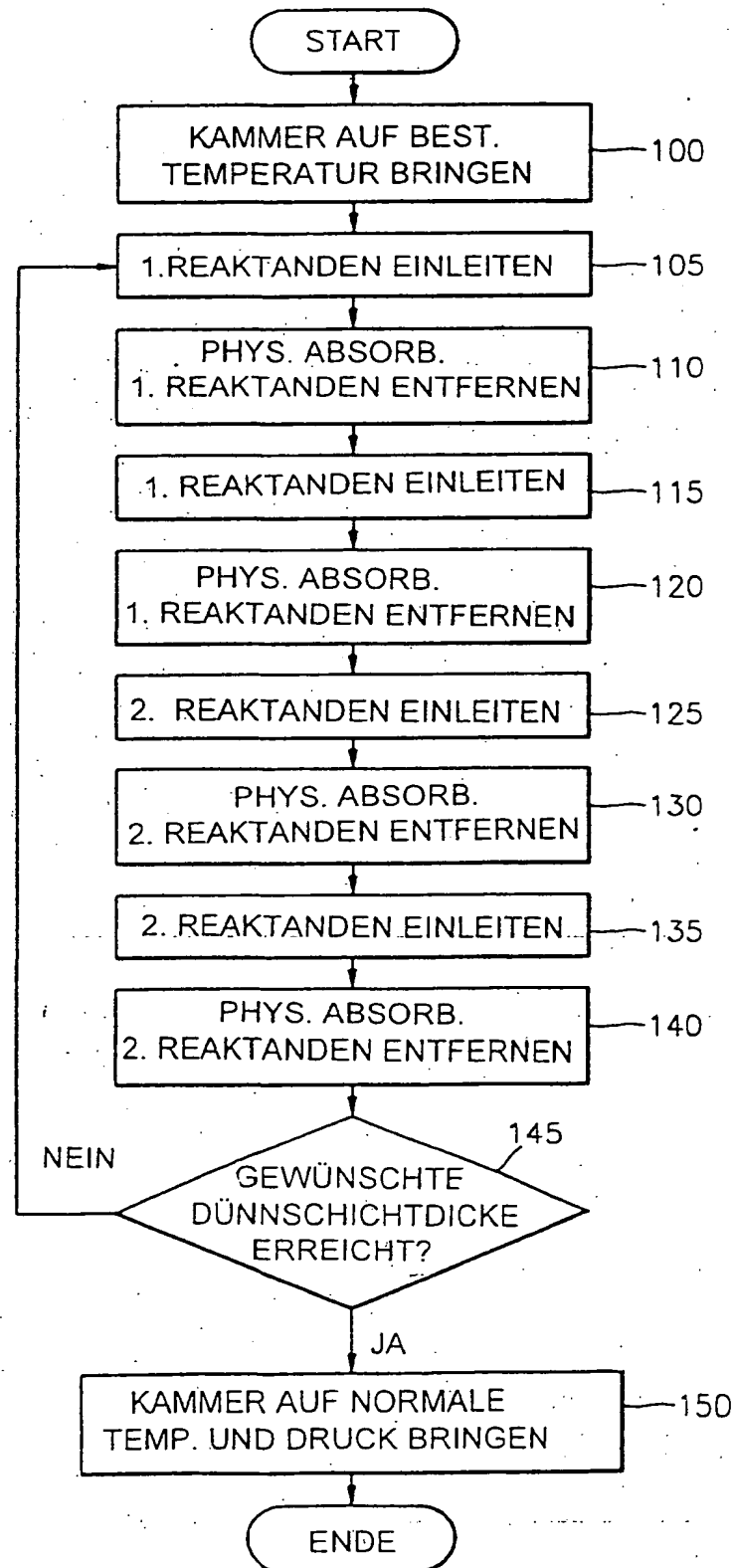


FIG. 12

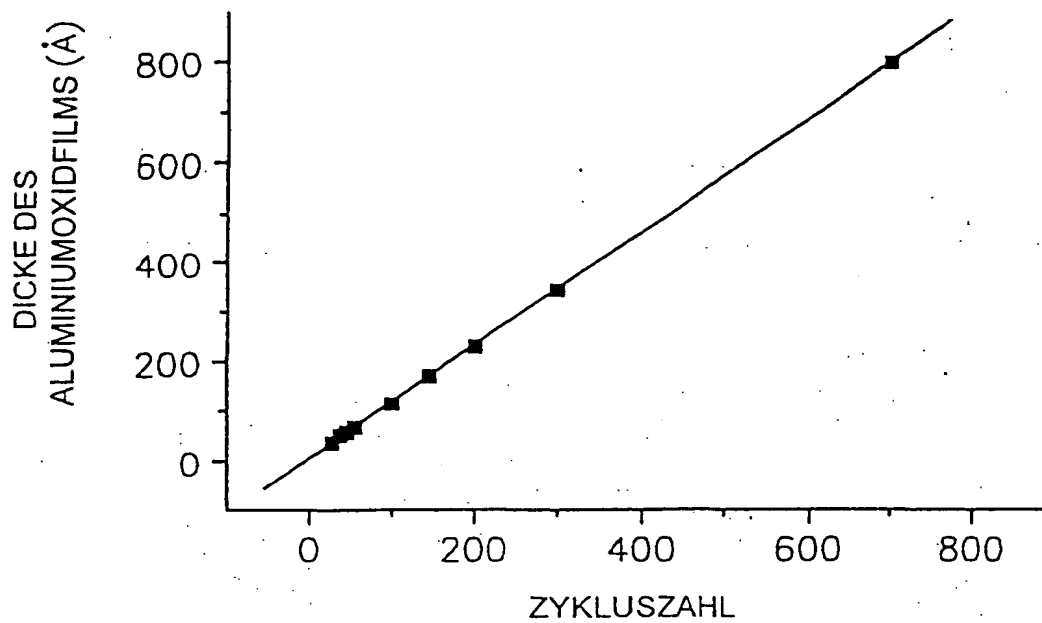
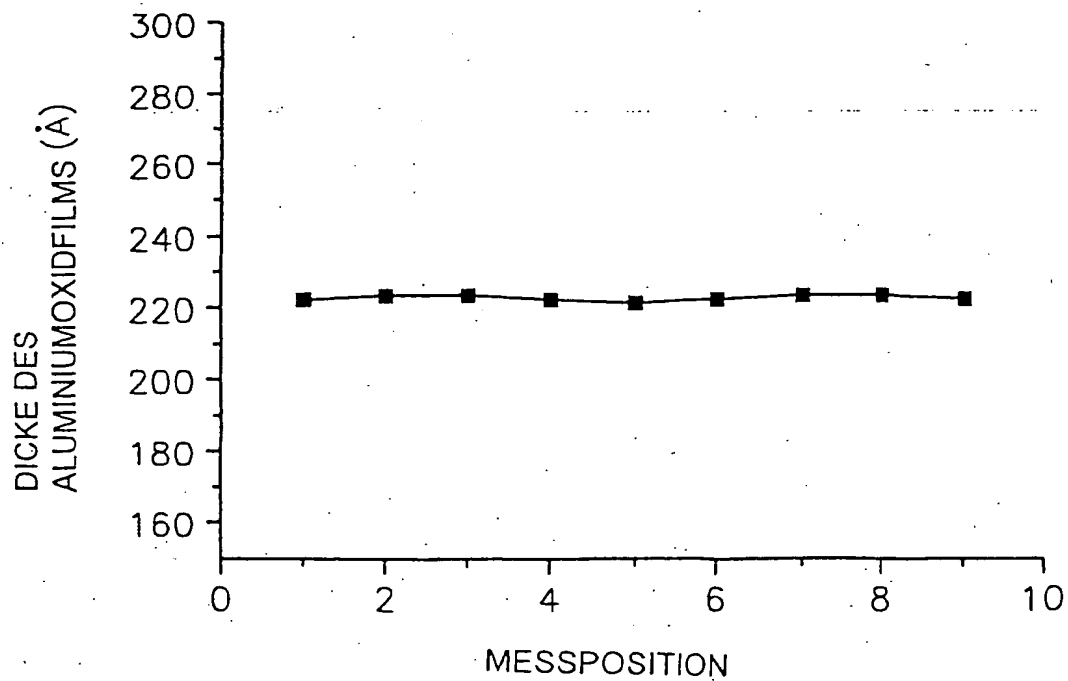
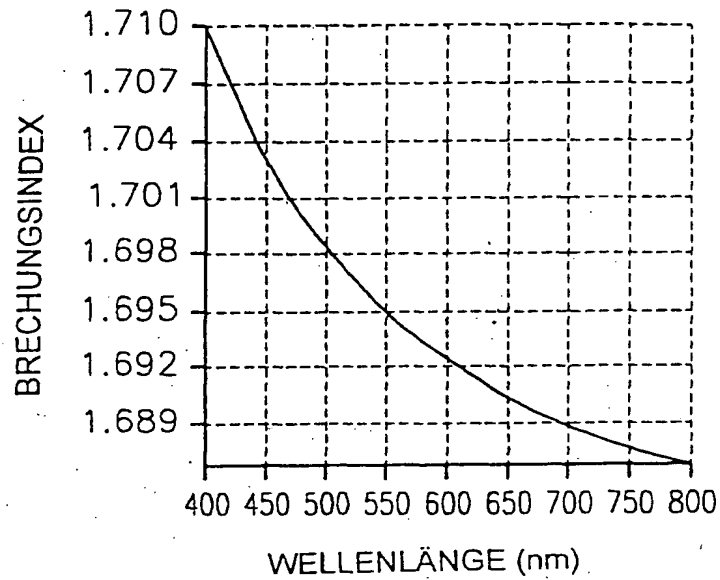


FIG. 13



**FIG. 14**



**FIG. 15 (STAND DER TECHNIK)**

